

PULSE RADIOLYSIS STUDIES OF
SHORT LIVED SPECIES
IN ALKALI HALIDE MELTS

Ryo AKIYAMA ,Tomoharu FUJIWARA ,Masatoshi KITAICHI
Khoichi SATHO ,Hiroaki TANIDA ,Sadashi SAWAMURA

Department of Atomic Science and Nuclear Engineering
Faculty of Engineering, Hokkaido University
Kita 13, Nishi 8, Sapporo 060, Japan

ABSTRACT

In the irradiated alkali halide melts, which are typical ionic liquids, solvated electrons and halogen molecular ions are produced. The formation of these primary products are resulted to the decomposition of the melts through the rapid chemical reactions. To investigate the role of primary products, pulse radiolysis studies were carried out especially in the wave length region shorter than 300nm by using a pulsed Xe lamp. Besides the absorption bands attributed to e_s^- and X_2^- , we have observed a new absorption band in the wavelength region less than 300nm. Molecular dynamics simulation of alkali halide melts were also carried out to investigate relations between the structure and the absorption band.

アルカリハライド溶融塩中における短寿命種に関するパルスラジオリシスの研究

1. はじめに

溶融塩炉等で使用されるアルカリハライド溶融塩は、放射線照射された場合、溶媒和電子 e_s^- 、ハロゲン分子性イオン X_2^- などの過渡的生成物を生ずる。これまで、それらの短寿命種の化学反応を観測するために、塩化物、臭化物、ヨウ化物について、パルスラジオリシス実験を行い、吸収スペクトルの温度変化、組成変化、添加物効果などについて調べ、考察してきた。新たに、フッ化物系の実験を開始したが、分子性イオンについて観測を行うためには、これまで使用してきた実験体系では測定可能な波長領域が狭いことがわかった。そこで、実験体系を300nm以下の測定が可能ないように整備し、フッ化物塩、塩化物塩に対し実験を行った。その結果、 e_s^- とも、 X_2^- とも異なると考えられる光吸収種が観測された。

一方、これらの放射線分解初期生成物の特性と、アルカリハライド融体の構造との間には、密接な関係が存在するものと思われる。そこで、分子動力学法を用いてアルカリハライドの微視的構造を知るための計算を開始した。

ここでは、新しく整備された体系と、その体系を使用して得られた結果、および分子動力学計算で得られたいくつかの計算結果について報告する。

反応速度を持ち、吸収極大は230nm近傍にある。その吸収減衰波形を図4に示す。アルカリハライド固体中において240nm近傍に吸収極大を持つ捕獲ホール中心が観測されていることと、水溶液中において Cl_3^- の存在が知られていることから、今後それらを参考に考察を進めてゆく予定である。また、LiF-KF共融混合物融体においても同様な実験が行われ、図5のような吸収スペクトルが得られた。この図からもわかるように200-300nmの領域において明確な吸収極大はみられない。200nm近傍において、短波長側に向かって立ち上がりが見られる。しかし、この領域では光量が非常に少ないため、今後慎重に実験を進めてゆきたいと考えている。

一方、分子動力学計算は、まず計算されている系が、現実の溶融塩をよく再現している必要があるため様々なパラメータの値を調整しなくてはならない。現在は図6のような二体相関関数が得られているが、今後より直接的にX線回折等のデータと比較できるように解析プログラムの開発を行い、より良く分子動力学計算が行われるようにパラメータの修正を行うことを考えている。また、現在のままでは混合物溶融塩は扱うことができないので、Larsenの結合則をMXDORTOに組み込む予定である。さらに電子のトラップ位置について解析するためのプログラムを開発中である。

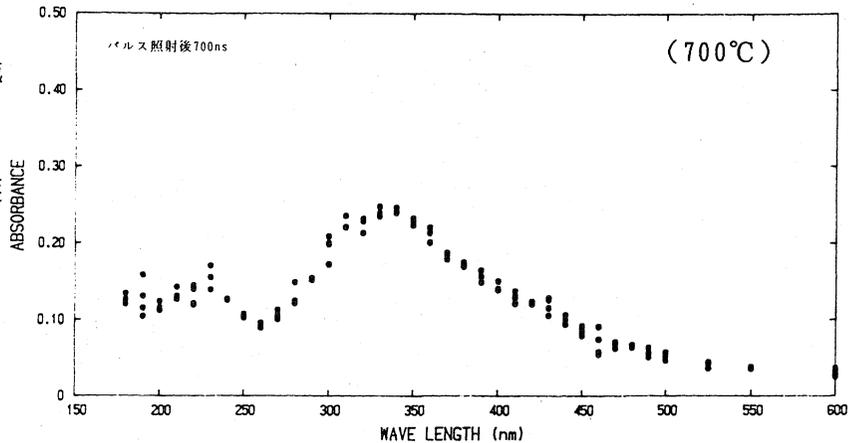


図3 LiCl-KCl共融混合物融体中における過渡吸収スペクトル

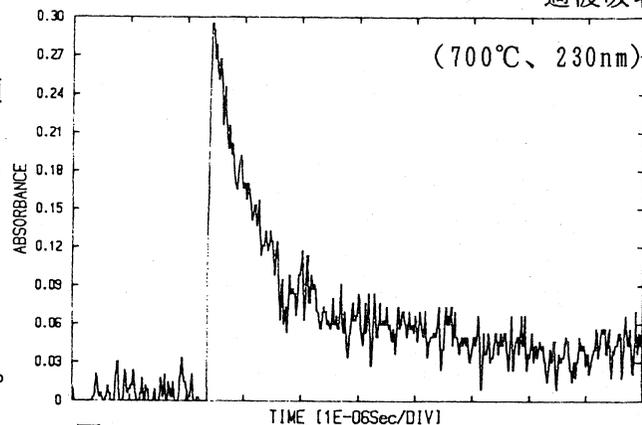


図4 LiCl-KCl共融混合物融体中における吸収減衰波形

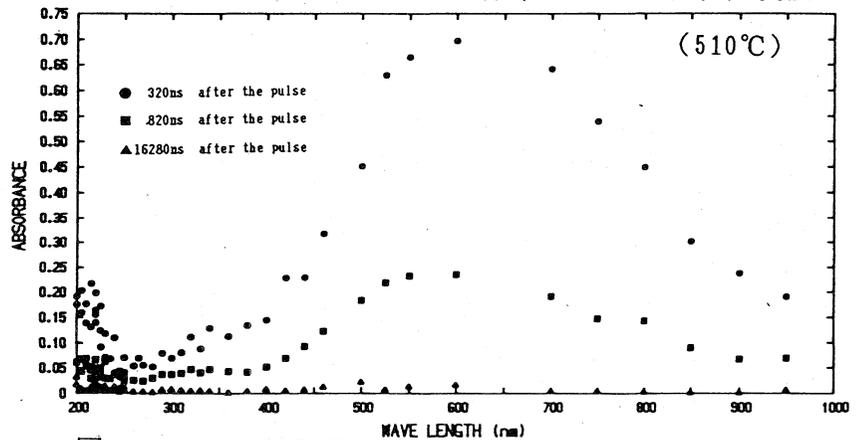


図5 LiF-KF共融混合物融体中における過渡吸収スペクトル

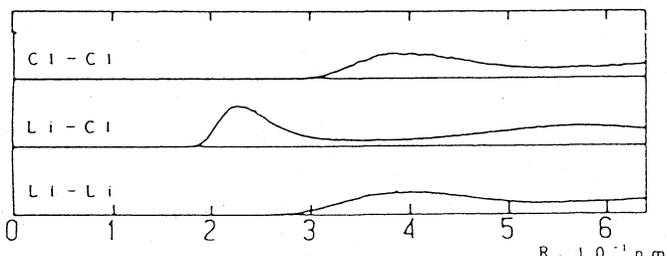


図6 LiCl融体(1300K)における二体相関関数